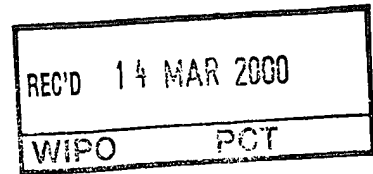


EP 00 / 469



## Bescheinigung

Die Hoechst Schering AgrEvo GmbH in Berlin/Deutschland hat eine Patentanmeldung  
unter der Bezeichnung

"Formulierung von Herbiziden und Pflanzenwachstums-  
regulatoren"

am 28. Dezember 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-  
chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol  
A 01 N 47/36 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 3. Februar 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

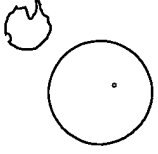
Im Auftrag

Weihmayr

Aktenzeichen: 199 63 383.5



**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



5

$R^{+}$  H, Halogen wie F, Cl, Br, J, OH,  $NR^+R^+$ , worin  $R^+$  und  $R^+$  H oder  $(C_1-C_3)$ -Alkyl sind, oder  $R^{+}$  ein substituierter oder unsubstituierter  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest wie  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_1-C_6)$ -Haloalkyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy oder  $(C_1-C_6)$ -Haloalkoxy ist,

$M^{+}$  ein quartäres Phosphoniumion oder ein tertiäres Sulfoniumion ist,

X substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Mercapto-alkyl oder  $(C_1-C_3)$ -Mono- oder  $(C_1-C_3)$ -Dialkylamino ist,

Y substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Mercapto-alkyl oder  $(C_1-C_3)$ -Mono- oder  $(C_1-C_3)$ -Dialkylamino, ist, und

Z C-Halogen wie CF, CCl, CBr oder CJ, CH oder N ist.

Die Sulfonylethylsalze der Formel (Ia) sind neu und ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

In der Formel (Ia) sowie den anderen in dieser Anmeldung verwendeten Formeln können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyl, Hexyl, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyl, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste, Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-



6

Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.

Die in dieser Anmeldung verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

Me = Methyl, Et = Ethyl, Pr = Propyl, Bu = Butyl,  $n$ Pr = n-Propyl,  $i$ Pr = iso-Propyl,

$c$ Pr = Cyclopropyl,  $n$ Bu = n-Butyl,  $i$ Bu = iso-Butyl,  $s$ Bu = sekundäres Butyl,

$t$ Bu = tertiäres Butyl,  $c$ Bu = Cyclobutyl, Ph = Phenyl.

Unter dem Begriff Ammoniumionen sind auch "quartierierte" Stickstoffsysteme mit einem  $sp^2$ -hybridisiertem N-Atom wie Pyridiniumionen eingeschlossen.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z. B.  $CF_3$ ,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3CF_2$ ,  $CH_2FCHCl$ ,  $CCl_3$ ,  $CHCl_2$ ,  $CH_2CH_2Cl$ ; Haloalkoxy ist z. B.  $OCF_3$ ,  $OCHF_2$ ,  $OCH_2F$ ,  $CF_3CF_2O$ ,  $OCH_2CF_3$  und  $OCH_2CH_2Cl$ ; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentafluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl.

Ein heterocyclischer Rest oder Ring (Heterocycl) kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch und unsubstituiert oder substituiert sein; er enthält vorzugsweise ein oder mehrere Heteroatome im Ring, vorzugsweise aus der Gruppe N, O und S; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocyclrest mit 3 bis 7 Ringatomen oder ein heteroaromatischer Rest mit 5 oder 6 Ringatome und enthält 1, 2 oder 3 Heteroatome. Der heterocyclische Rest kann z. B. ein heteroaromatisches aromatisches Ring (Heteroaryl) sein, wie z. B. ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Thienyl,

30

Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, oder ist ein partiell oder vollständig hydrierter Rest wie Oxiranyl, Oxetanyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z.B. bei N und S, auftreten.

Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z.B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heteroaryl, ein substituiertes bicyclischer Rest oder Ring oder ein substituiertes bicyclischer Rest, gegebenenfalls mit aromatischen Anteilen, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Azido, Alkoxy-carbonyl, Alkyl-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfanyl, Haloalkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkynyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt.

Mono- und disubstituiertes Amino bedeutet z. B. Alkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Arylamino, N-Aryl-N-alkylamino.

Ein Acylrest bedeutet den Rest einer organischen Säure, z. B. den Rest einer Carbonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure, gegebenenfalls N-substituierter Iminocarbonsäuren, oder der Rest von Kohlensäuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren. Acyl bedeutet beispielsweise Formyl. Alkyl-carbonyl wie (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-carbonyl, Phenyl-carbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, z.B. wie oben für Phenyl gezeigt, oder

Alkyl-oxycarbonyl, Phenyl-oxycarbonyl, Benzyl-oxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfanyl, N-Alkyl-1-iminoalkyl und andere Reste von organischen Säuren.

Von der Formel (Ia) sind auch alle Stereoisomeren der Formel (Ia) umfaßt, sowie deren Gemische. Solche Verbindungen der Formel (Ia) enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel (Ia) nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von den Formeln (Ia) umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

Von besonderem Interesse sind Formulierungen, enthaltend Sulfonylethyl-Salze der Formel (Ia), worin

R<sup>1</sup> H oder Me,

R<sup>2</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, insbesondere Me und Et,

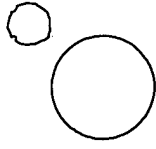
R<sup>3</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, insbesondere Me und Et,

R<sup>4</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, insbesondere Me, Et OMe, OEt oder CF<sub>3</sub>,

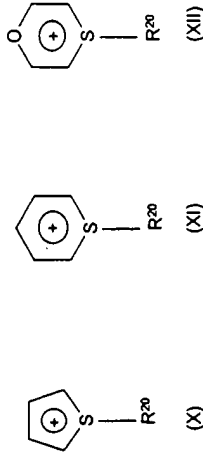
R<sup>5</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, OMe, OEt, Me, CF<sub>3</sub>, wobei die von Wasserstoff verschiedenen Reste R<sup>5</sup> in Formel (III) bevorzugt in der 5-Position am Phenylring stehen,

R<sup>6</sup> und R<sup>6'</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl sind, vorzugsweise R<sup>6</sup> = Me,

30 R<sup>6</sup> = Me; R<sup>6'</sup> = Me, R<sup>6'</sup> = Et und R<sup>6'</sup> = Et, R<sup>6'</sup> = Et.

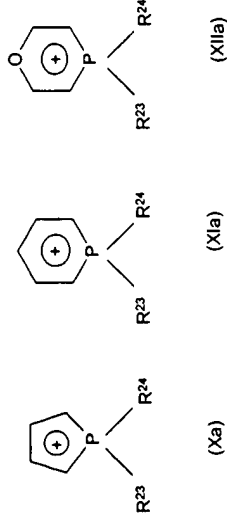


11



oder

R<sup>21</sup>/R<sup>22</sup> bilden zusammen mit dem ladungstragenden Phosphoratom einen heterozyklischen Ring, wie z.B. in den Formeln Xa-XIIa dargestellt,



Bevorzugte Kationen M<sup>⊕</sup> sind dadurch gekennzeichnet, daß die Reste

R<sup>18</sup> bis R<sup>24</sup> gleich oder voneinander verschieden (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>H, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkyl oder O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkoxy.

Phenyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>H, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das ebenfalls durch einen der Reste O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-OH, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkoxy, oder O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkoxy, substituiert sein kann,



12

(C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkenyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>H, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkyl oder O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkoxy, und

5 wobei der Alkenyl-Rest einfach oder mehrfach ungesättigt ist, bevorzugt jedoch zwischen einer und drei Doppelbindungen trägt,

(C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>H, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkyl oder O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkoxy, und

10 wobei der Alkyl-Rest einfach oder mehrfach ungesättigt ist, bevorzugt jedoch zwischen einer und drei Dreifachbindungen trägt,

wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 40 ist,

bedeuten.

15

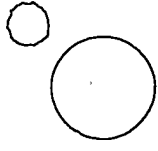
Besonders bevorzugt sind Kationen M<sup>+</sup>, bei denen

20 R<sup>18</sup> bis R<sup>24</sup> gleich oder voneinander verschieden (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>H, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkyl oder O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkoxy,

25 Phenyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>H, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkyl, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das ebenfalls durch einen der Reste O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-OH, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkyl, oder O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-(CO)<sub>x</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkoxy,

substituiert sein kann,

30



15

Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

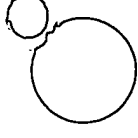
Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Alkylarylpolglykolether, die von para-Alkyl Phenol Ethoxylaten verschieden sind, Fettsäurepolyglykolester, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wässrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdünnen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von



16

Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Zucker wie Pentosen und Hexosen oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

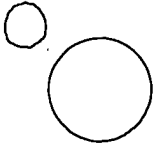
Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Neu und ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung ist die Verwendung der Hilfsstoffe der Formel (XVIII) als Formulierungshilfsstoffe für agrochemische Formulierungen sowie deren Verwendung in der Synthese von Salzen von agrochemischen Wirkstoffen mit acidem Proton/aciden Protonen.

15

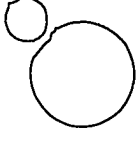
20

25



19

(UBIC-4243); flupyr sulfuron-methyl-sodium; fluridone; flurochloridone; fluoxypyr;  
flurtamone; fluthiacet-methyl; fomesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinate;  
glyphosate; halosafen; halosulfuron und dessen Ester (z.B. Methyl ester, NC-319);  
haloxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester;  
hexazinone; imazamethabenz-methyl; imazamox; imazapyr; imazaquin und Salze  
wie das Ammoniumsalz; imazethabemethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; indanofan  
(MK-243), iodosulfuron, ioxynil; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron;  
isoxaben; isoxaflutole; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; MCPA;  
MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor;  
methabenzthiazuron; metham; methazole; methoxyphenone; methylidymron;  
metobenzuron; metobromuron; metolachlor; metosulam (XRD 511); metoxuron;  
metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monocarbamide  
dihydrogensulfate; monolinuron; monuron; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-  
propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-  
methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC  
310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzoxypyrazol; neburon; nicosulfuron;  
nipyraclaphen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin;  
oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxasulfuron; oxaziclonofone (MY-100);  
oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; pentoxazone (KPP-314); perfluidone;  
phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl;  
pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyzazine; prodiamine; profluralin;  
proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und  
dessen Ester; propazine; propham; propisochlor; propyzamide; prosulfalin;  
prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyroflufen-ethyl; pyrazolinat;  
pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyribenzoxim  
(LGC-40836); pyributicarb; pyridate; pyriminobac-methyl; pyriothiobac (KIH-2031);  
pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quinclozac; quinmerac; quinofof  
und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B.  
quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und -ethyl; renniduron; rimsulfuron (DPX-E  
9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-  
2H-indazol; secbumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h.  
2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und



20

-methyl ester; sulcotrione; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285); sulfazuron;  
sulfometuron-methyl; sulfosate (ICI-A0224); sulfosulfuron; TCA; tebutam (GCP-  
5544); tebuthiuron; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine;  
terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[[2-ethyl-6-methylphenyl]-sulfonyl]-1H-1,2,4-  
triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiazafuron; thiazopyr (Mon-13200);  
thidiazimin (SN-24085); thifensulfuron-methyl; thiobencarb; tiocarbazil; trialkoxydim;  
tri-allyl; triasulfuron; triaziflam; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr;  
tridiphane; trietazine; trifluralin; triflusulfuron und Ester (z.B. Methyl ester, DPX-  
66037); trimeturon; tsitodef; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-  
(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; JTC-101; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-  
NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482;  
PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen  
gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren  
Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%,  
insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff, vorzugsweise ein Sulfonharnstoffsalz  
der Formel (Ia). In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis  
90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen

Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die

Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen.

Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise

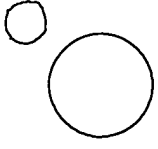
meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05  
bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren

Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame

Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw.

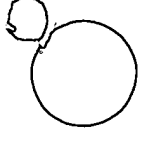
verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt

an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10  
und 80 Gew.-%.



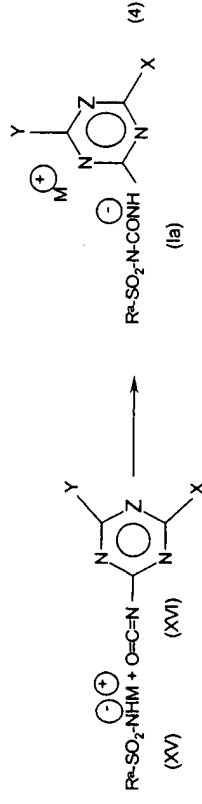
23

- methylester, aromatische Solventien wie z.B. Solvesso, Ester von langkettigen Säuren und Alkoholen, oder auch Gemisch hydrophober Solventien.
- Optional können die so beschriebenen EC-Formulierungen einen Anteil von 3,0 – 90,0 Gew.-% an einem Netzmittel, das bioaktivierende Eigenschaften haben kann, oder einem Gemisch aus Netzmitteln haben.
- Agrochemische Kombinationspräparate können erhalten werden, indem agrochemische Wirkstoffe, die sich gegenüber Sulfonharnstoffsalzen chemisch inert verhalten und in den für den erfindungsgemäßen Formulierungstyp typischen Solvenssystem gut löslich sind, im Bereich zwischen 20,0 – 50,0 Gew.-% zugesetzt werden. Dies ist für eine große Zahl von handelsüblichen Agrochemikalien der Fall.
- Optional können die erfindungsgemäßen Formulierungen auch Stabilisatoren enthalten, die z.B. den PH-Wert der Tankmischung zwischen 6 und 8 stabilisieren sollen.
- Erfindungsgemäße EC-Formulierungen weisen vorzugsweise folgende Zusammensetzung auf:
- 1) der Gehalt an Sulfonharnstoffsalzen beträgt im allgemeinen 0,1 – 70,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 – 50,0 Gew.-%; dabei können ein oder mehrere Wirkstoffe in der Formulierung enthalten sein
  - 2) optional können weitere Agrochemikalien (Herbizide, Insektizide, Fungizide, Wachstumsregulatoren, Safener, Dünger) zwischen 0 bis 50,0 Gew.-% enthalten sein,
  - 3) 5,0 – 95,0 Gew.-% eines polaren Solvens, wie z.B. Gamma-Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril, Propylencarbonat, oder auch Mischungen davon enthalten sind
  - 4) optional zwischen 1,0 – 90,0 Gew.-% eines hydrophoben Solvens, z.B. Rapsöl-methylester, Aromatische Solventien, Ester von langkettigen Säuren und Alkoholen
  - 5) 2,0 – 40,0 Gew.-% einer Mischung anionischer und nichtionischer Verbindungen enthalten sind oder
  - 6) 2,0 – 40,0 Gew.-% einer Mischung kationischer und nichtionischer Verbindungen enthalten sind



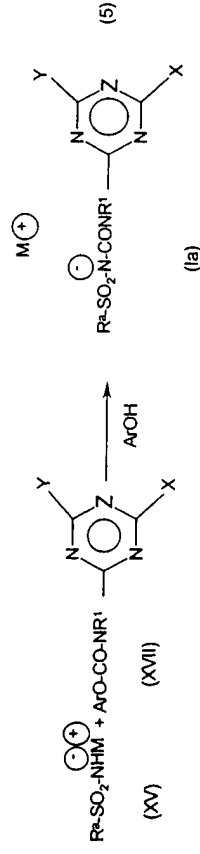
24

- 7) optional 3,0 – 90,0 Gew.-% eines Netzmittels, das bioaktivierende Eigenschaften haben kann, bzw. einer Mischung aus verschiedenen Netzmitteln, die bioaktivierende Eigenschaften haben können, enthalten ist.
  - 8) optional weitere, stabilisierende Agentien – z.B. pH-Wert stabilisierende Reagentien (pH-Wert zwischen 6 und 8), Substanzen mit entschäumenden Eigenschaften, Substanzen, die als Säurefänger, Wasserfänger oder Kristallisationshemmer dienen können.
- 5
- Zur Herstellung einer EC-Formulierung können beispielsweise zwischen 0,1 bis 15,0 Gew.-% Sulfonharnstoffsalz in 15,0 bis 25,0 Gew.-% Propylencarbonat und 30,0 bis 50,0 Gew.-% eines Aromaten oder Aromatengemisches (Siedebereich 219-282°C) unter Rühren bei 20°C – 30°C gelöst werden.
- 10
- Nachdem das Sulfonharnstoffsalz vollständig gelöst ist, gibt man 5,0 bis 15,0 Gew.-% Calcium- oder Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure oder eines Salzgemisches, 5,0 bis 15,0 Gew.-% eines (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) – Fettsäurepolyglycolesters 40 EO sowie 15,0 bis 20,0 Gew.-% eines Fettalkoholpolyglycol ethers unter Rühren zu der Lösung.
- 15
- Optional kann noch ein Wasserfänger, ein Säurefänger, ein Entschäumer oder ein Kristallisationshemmer eingesetzt werden.
- 20
- Die in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltenen Sulfonharnstoffsalze, z.B. der Formel (Ia) lassen sich aus bekannten Sulfonharnstoffen oder Sulfonharnstoffmetallsalzen, insbesondere Alkalimetallsalzen (siehe z.B. EP-A 30138, EP-A-7687) oder auch ausgehend von Sulfonamidsalzen z.B. auf folgende Weisen herstellen:
- 25
- 1) Deprotonierung von neutralen Sulfonharnstoffen z.B. der Formel (XIII) mit einer geeigneten Base der Formel M<sup>+</sup>B<sup>-</sup> (Gl. 1), wobei B<sup>-</sup> zum Beispiel Hydroxy- oder Alkoxyanionen, wie Methoxy, Ethoxy, <sup>n</sup>Propoxy, <sup>n</sup>Butoxy oder <sup>n</sup>Butoxy darstellen oder Anionen von Formulierungshilfsstoffen, die
- 30



Die Umsetzung erfolgt in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch – wie z.B. Tetrahydrofuran (THF) – bei Temperaturen zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $70^{\circ}\text{C}$ , indem man das Isocyanat z.B. der Formel XVI äquimolar mit dem Sulfonamidsalz z.B. der Formel XV umsetzt. Dabei kann das Sulfonsalz z.B. der Formel XV direkt eingesetzt oder in-situ gebildet werden – z.B. durch Reaktion des entsprechenden Sulfonamides mit einer geeigneten Base  $\text{M}^+\text{X}^-$ , worin  $\text{M}^+$  ein Phosphonium- oder Sulfoniumion ist und  $\text{X}^-$  z.B. ein Hydroxy- oder Alkoxyanion ist. Isocyanate z.B. der Formel XVI sind in der Literatur gut bekannt. Diese Umsetzungen führen stets zu Verbindungen, in denen  $\text{R}^1$  Wasserstoff entspricht.

5) Umsetzung eines Sulfonamidsalzes z.B. der Formel XV mit einem Carbamat z.B. der Formel XVII (Gl. 5).



Die Umsetzung erfolgt in einem inerten Lösungsmittel (oder Lösungsmittelgemisch) – wie Tetrahydrofuran – bei Temperaturen zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $70^{\circ}\text{C}$ , indem man das Carbamat z.B. der Formel XVII äquimolar mit dem Sulfonamidsalz z.B. der Formel XV umsetzt. Dabei kann das Sulfonamidsalz z.B. der Formel XV direkt eingesetzt oder in-situ gebildet werden – z.B. durch Reaktion des entsprechenden Sulfonamides mit einer geeigneten Base

$\text{M}^+\text{X}^-$ , worin  $\text{M}^+$  ein Phosphonium- oder Sulfoniumion ist und  $\text{X}^-$  z.B. ein Hydroxy- oder Alkoxyanion ist. Carbamate z.B. der Formel XVII sind in der Literatur gut bekannt. Ar in Formel XVII bedeutet einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest, wie Phenyl, oder 2,4-Dichlorphenyl.

5

Diese Umsetzung erfolgt zwischen Temperaturen von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $50^{\circ}\text{C}$ , in inerten Lösungsmitteln, wie z.B. THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder MeOH oder Gemischen aus Lösungsmitteln, statt.

10 Die in den Herstellverfahren 1) bis 5) verwendeten Definitionen haben – soweit nicht anderweitig bezeichnet – die gleiche Bedeutung wie oben für die Formeln Ia und Ib angegeben.

Inerte Lösungsmittel bedeutet, daß sich die benutzten Lösungsmittel bzw.

15 Lösungsmittelgemische unter den angegebenen Reaktionsbedingungen chemisch inert verhalten.

Nach den Herstellverfahren 1) bis 5) können die Sulfonharnstoffsalze einfach hergestellt und isoliert werden. Alternativ dazu kann die Herstellung der Sulfonharnstoffsalze nach den Verfahren 1), 2) und 3) auch während des Formulierungsprozesses erfolgen.

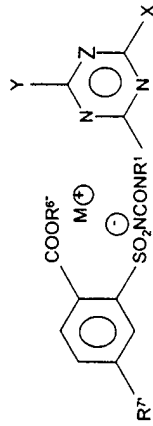
Die Herstellverfahren der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (Ia) sind ebenfalls neu und ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

25



Bsp.	R <sup>1</sup>	NR <sup>a</sup> R <sup>b</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
7	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
8	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
9	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
10	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
11	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
12	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH

Verbindungen der nachfolgenden Formel (D) sind in Tabelle 4 aufgeführt:

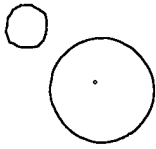


(D)

Tabelle 4

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>e</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
1	H	Me	I	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	Me	OMe	N
2	H	Me	I	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	Me	OMe	N
3	H	Me	I	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	Me	OMe	N
4	H	Me	I	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	Me	OMe	N
5	H	Me	CH <sub>2</sub> NH CHO	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>e</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
6	H	Me	CH <sub>2</sub> NH CHO	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
7	H	Me	CH <sub>2</sub> NH CHO	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
8	H	Me	CH <sub>2</sub> NH CHO	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
9	H	Me	CH <sub>2</sub> NH- COOMe	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
10	H	Me	CH <sub>2</sub> NH- COOMe	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
11	H	Me	CH <sub>2</sub> NH- COOMe	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
12	H	Me	CH <sub>2</sub> NH- COOMe	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
13	H	Me	CH <sub>2</sub> NH- SO <sub>2</sub> Me	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
14	H	Me	CH <sub>2</sub> NH- SO <sub>2</sub> Me	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
15	H	Me	CH <sub>2</sub> NH- SO <sub>2</sub> Me	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
16	H	Me	CH <sub>2</sub> NH- SO <sub>2</sub> Me	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
17	H	Me	CH <sub>2</sub> N MeSO <sub>2</sub> Me	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
18	H	Me	CH <sub>2</sub> N MeSO <sub>2</sub> Me	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
19	H	Me	CH <sub>2</sub> N MeSO <sub>2</sub> Me	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
20	H	Me	CH <sub>2</sub> N MeSO <sub>2</sub> Me	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
21	H	Me	I	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	N
22	H	Me	I	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	N

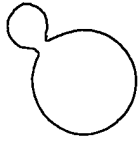


Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
15	H	NEtCHO	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
16	H	NEtCHO	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
17	H	NEtCHO	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
18	H	N <sup>+</sup> PrCHO	H	SMes <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
19	H	N <sup>+</sup> PrCHO	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
20	H	N <sup>+</sup> PrCHO	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
21	H	N <sup>+</sup> PrCHO	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH

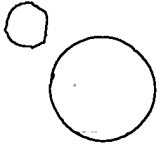
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (Ia) wie auch die erfindungsgemäßen Formulierungen können als Herbizide gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schädelpflanzen eingesetzt werden. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaatz-, Voraufbau- oder Nachaufbauverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.

Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.

Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon und Sida auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern.



- Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schädelpflanzen wie z.B. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft.
- Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.
- 10 Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufbauverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.
- 15 Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen und Formulierungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzen oder in Zierpflanzungen
- 20 Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Substanzen und Formulierungen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden.
- 25 Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen
- 30



39

Zosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnwald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.



40

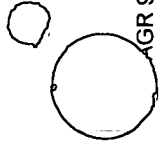
Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Verbindungen und Formulierungen in transgenen Kulturen eingesetzt werden, welche gegen Herbizide aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, Glufosinate-ammonium oder Glyphosate-isopropylammonium und analoge Wirkstoffe resistent sind.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schädelpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen wie auch der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (Ia) als Herbizide oder als Pflanzenwachstumsregulatoren.

Die erfindungsgemäßen EC-Formulierungen haben den Vorteil, daß sie im allgemeinen sehr benutzerfreundlich und kostengünstig herstellbar sind. Zudem bietet dieser Formulierungstyp prinzipiell die Möglichkeit, auf eine einfache und kostengünstige Art Kombinationspräparate herzustellen. Voraussetzung ist, daß sich der Kombinationspartner in dem gewählten organischen Solvenssystem in der gewünschten Konzentration löst und sich chemisch inert verhält.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen, insbesondere die EC-Formulierungen zeichnen sich durch eine hohe chemische Stabilität aus. Zudem können die erfindungsgemäßen Formulierungen, insbesondere die EC-Formulierungen, neben der chemischen Stabilität auch eine "höhere Beladung" (höhere Konzentration) der Formulierung an Wirkstoffsalzen aufweisen. Auch lassen sich die



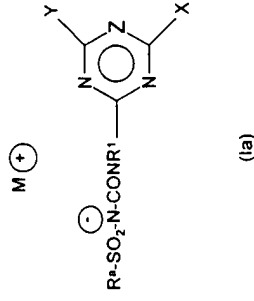
43

AGR 99/M 251

Patentansprüche:

1. Formulierung, enthaltend
  - a) mindestens ein Phosphonium- oder Sulfoniumsalz eines Sulfonylharnstoffs, wobei das Phosphonium- und Sulfoniumkation des Salzes mindestens einen Substituenten aufweist, der von Wasserstoff verschieden ist, und
  - b) übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
2. Formulierung gemäß Anspruch 1, enthaltend mindestens ein quartäres Phosphoniumsalz oder mindestens ein tertiäres Sulfoniumsalz eines Sulfonylharnstoffs.

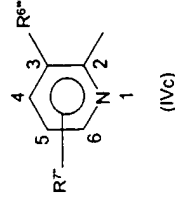
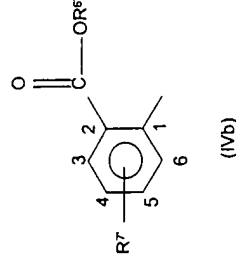
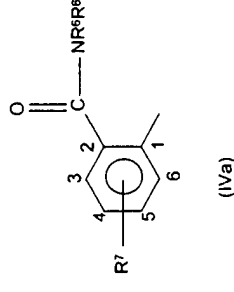
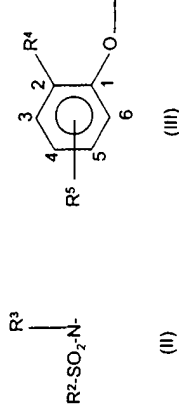
3. Formulierung gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens ein Sulfonylharnstoffsalz der Formel (Ia)



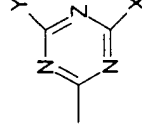
worin R<sup>a</sup> ein substituierter aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest oder eine elektronenziehende Gruppe wie ein substituierter Sulfonamidrest ist, vorzugsweise ist

R<sup>a</sup> ein Rest der Formel II-IVc,

44



- 5 R<sup>b</sup> ein Heterocyclus ist, vorzugsweise ein stickstoffhaltiger Heterocyclus, besonders bevorzugt ein Heterocyclus mit 2 oder 3 Stickstoffatomen im Ring, ganz besonders bevorzugt ein Rest

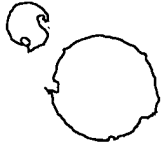


- 10 worin

R<sup>1</sup> H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl ist,

R<sup>2</sup> ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkynyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

- 15 R<sup>3</sup> ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes



47

unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mercapto-alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Mono- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Dialkylamino, ist, und

Z C-Halogen wie CF, CCl, CBr oder CJ, CH oder N ist.

4. Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend eine oder mehrere von dem in Anspruch 1 definierten Sulfonylethylharnstoffsalz verschiedene Agrochemikalien wie Herbizide, Fungizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren, Safener, Dünger.

5. Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend ein Netzmittel, das bioaktivierende Eigenschaften aufweist oder eine Mischung aus verschiedenen Netzmitteln, die bioaktivierende Eigenschaften aufweisen.

6. Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend eine pH-Wert-stabilisierende Substanz oder Substanzgemisch.

7. Formulierung gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend eine Substanz oder ein Substanzgemisch mit entschäumenden Eigenschaften.

8. Formulierung gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 7, enthaltend eine Substanz oder ein Substanzgemisch, das als Säurefänger wirkt.

9. Formulierung gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 8, enthaltend eine Substanz oder ein Substanzgemisch, das als Wasserfänger wirkt.

10. Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend eine Substanz oder ein Substanzgemisch, das als Kristallisationshemmer wirkt.

11. Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend ein Tensid oder Tensidgemisch.



48

12. Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend im allgemeinen 00,1 - 70,0 Gew.-%, eines oder mehrerer Phosphonium- oder Sulfoniumsalze von Sulfonylethylharnstoffen, im allgemeinen 5,0 - 95,0 Gew.-% von einem polaren und/oder hydrophoben Lösemittel, im allgemeinen 2,0 - 40,0 Gew.-% einer Mischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden oder einer Mischung aus kationischen und nichtionischen Tensiden.

13. Verwendung der Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 als Herbizid oder pflanzenwachstumsregulierendes Mittel.

14. Verbindung der Formel (Ia) wie in Anspruch 3 definiert.

15. Verbindung der Formel (Ia) gemäß Anspruch 14, worin

15 R<sup>1</sup> H oder Me,

R<sup>2</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, insbesondere Me und Et,

R<sup>3</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, insbesondere Me und Et,

R<sup>4</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, insbesondere Me, Et, OMe, OEt oder CF<sub>3</sub>,

R<sup>5</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, OMe, OEt, Me, CF<sub>3</sub>, wobei die von Wasserstoff verschiedenen Reste R<sup>5</sup> in Formel (III) bevorzugt in der 5-Position am Phenylring stehen,

R<sup>6</sup> und R<sup>6'</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl sind, vorzugsweise R<sup>6</sup> = Me, R<sup>6'</sup> = Me; R<sup>6</sup> = Me, R<sup>6'</sup> = Et und R<sup>6</sup> = Et, R<sup>6'</sup> = Et.

30 R<sup>7</sup> H, Me, Et, CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, J, N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>8</sup>, NH-R<sup>9</sup>, CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>10</sup>, CH<sub>2</sub>NH-R<sup>11</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>12</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-R<sup>13</sup>, wobei die von Wasserstoff verschiedenen Reste R<sup>7</sup> in Formel (IVa) bevorzugt in der 5-Position am

## Zusammenfassung

Formulierung von Herbiziden und Pflanzenwachstumsregulatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen, enthaltend

- a) mindestens ein Phosphonium- oder Sulfoniumsalz eines Sulfonylharnstoffs, wobei das Phosphonium- und Sulfoniumkation des Salzes mindestens einen Substituenten aufweist, der von Wasserstoff verschieden ist, und
- b) übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.





49

Phenylring stehen, und die Reste  $R^8$  bis  $R^{13}$  H,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_1-C_6)$ -Haloalkyl, CHO, COO $(C_1-C_6)$ -Alkyl, COO $(C_1-C_6)$ -Haloalkyl, SO $_2$ -( $C_1-C_6$ )-Alkyl, SO $_2$ -( $C_1-C_6$ )-Haloalkyl, CO-( $C_1-C_6$ )-Alkyl oder CO-( $C_1-C_6$ )-Haloalkyl bedeuten,

$R^6$  Me, Et,  $^n$ Pr,  $^i$ Pr,  $^t$ Pr,  $^i$ Bu,  $^s$ Bu,  $^t$ Bu,  $^c$ Bu, insbesondere Me oder Et

$R^7$  H, Me, Et, CF $_3$ , F, Cl, Br, I, N[( $C_1-C_3$ )-Alkyl]- $R^8$ , NH-( $C_1-C_3$ )-Alkyl,

CH $_2$ N[( $C_1-C_3$ )-Alkyl]- $R^{10}$ , CH $_2$ NH- $R^{11}$ , CH $_2$ CH $_2$ N[( $C_1-C_3$ )-Alkyl]- $R^{12}$ , CH $_2$ CH $_2$ NH- $R^{13}$ ,

wobei die von Wasserstoff verschiedenen Reste  $R^7$  in Formel (IVb) bevorzugt in der

5-Position am Phenylring stehen, und die Reste  $R^8$  und  $R^{10}$  bis  $R^{13}$  H,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,

$(C_1-C_6)$ -Haloalkyl, CHO, COO $(C_1-C_6)$ -Alkyl, COO $(C_1-C_6)$ -Haloalkyl, SO $_2$ -( $C_1-C_6$ )-

Alkyl, SO $_2$ -( $C_1-C_6$ )-Haloalkyl, CO-( $C_1-C_6$ )-Alkyl oder CO-( $C_1-C_6$ )-Haloalkyl bedeuten,

$R^6$  Me, Et, Pr, CH $_2$ CH $_2$ CF $_3$ , OMe, OEt,  $^i$ Pr, OCH $_2$ CH $_2$ Cl, F, Cl, COOMe, COOEt, COO $^i$ Pr, COO $^t$ Pr, CONMe $_2$ , CONEt $_2$ , SO $_2$ Me, SO $_2$ Et, SO $_2$ Pr,

unsubstituiertes oder substituiertes NH-( $C_1-C_6$ )-Alkyl-Acyl, unsubstituiertes oder

substituiertes NH-( $C_3-C_7$ )-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes  $N$ -( $C_3-C_7$ )-Cycloalkyl-Aryl,

Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes  $N$ -( $C_3-C_7$ )-Cycloalkyl-Acyl, vorzugsweise

unsubstituiertes oder substituiertes  $N$ -( $C_4-C_6$ )-Cycloalkylalkyl-Acyl, vorzugsweise

$N$ -( $C_1-C_6$ )-Alkyl-CHO,  $N$ -( $C_1-C_6$ )-Alkyl-CO-R,  $N$ -( $C_1-C_6$ )-Alkyl-SO $_2$ R,

NH-CHO, NH-CO-R, NH-SO $_2$ R, wobei die Reste R  $(C_1-C_6)$ -(Halo)-Alkyl,  $(C_1-C_6)$ -

(Halo)-Alkoxy,  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy-( $C_1-C_6$ )-Alkyl,  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy-( $C_1-C_6$ )-Alkoxy oder

Mono- und Di-( $C_1-C_6$ )-Alkylamino,

$R^7$  H, F, Cl, Me, Et, CF $_3$ , OCH $_3$ , OEt, OCH $_2$ CF $_3$ , vorzugsweise H ist,

$M^*$  [SR $^{19}$ R $^{19}$ R $^{20}$ ] $^*$  oder [PR $^{21}$ R $^{22}$ R $^{23}$ R $^{24}$ ] $^*$  ist, wobei

und R $^{18}$  bis R $^{25}$  gleich oder voneinander verschieden substituiertes oder

unsubstituiertes  $(C_1-C_{30})$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_{10})$ -Alkyl-

(Hetero)-aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{30})$ -(Oligo)-Alkenyl,

substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{10})$ -(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl,

substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{30})$ -(Oligo)-Alkyl, substituiertes oder



50

unsubstituiertes  $(C_3-C_{10})$ -(Oligo)-Alkyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (Hetero)-Aryl sind, und wobei zwei Reste R $^{19}$ /R $^{19}$ , R $^{21}$ /R $^{22}$  und R $^{23}$ /R $^{24}$  zusammen einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können,

5 X Me, Et, Pr,  $^i$ Pr, CF $_3$ , CCl $_3$ , OMe, OEt,  $^i$ Pr, OCHCl $_2$ , OCH $_2$ CCl $_3$ , OCH $_2$ CF $_3$ , F, Cl, Br, SMe, SEt, NHMe, NMe $_2$ , NHEt, vorzugsweise OMe, OEt, Me, Cl

Y Me, Et, Pr,  $^i$ Pr, CF $_3$ , CCl $_3$ , OMe, OEt,  $^i$ Pr, OCHCl $_2$ , OCH $_2$ CCl $_3$ , OCH $_2$ C  
Cl, Br, SMe, SEt, NHMe, NMe $_2$ , NHEt, vorzugsweise OMe, OEt, Me, Cl

10

und

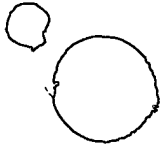
Z CH und N

15 bedeuten.

16. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (Ia) gemäß Anspruch 14 oder 15 als herbizides oder pflanzenwachstumsregulierendes Mittel.

20 17. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (Ia), gemäß Anspruch 14 oder 15.





45

(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

R<sup>4</sup> Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy), (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyloxy), wobei die letztgenannten 6 Reste durch einen oder mehrere Reste bevorzugt aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein können, ist,

R<sup>5</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann oder (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, ist

R<sup>6</sup> und R<sup>6'</sup> gleich oder verschieden H oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl (z.B. Me, Et, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Pr) sind, wobei R<sup>6</sup> und R<sup>6'</sup> einen Ring bilden können, der unsubstituiert oder substituiert ist,

R<sup>7</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, OH, NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup>, worin R<sup>x</sup> und R<sup>y</sup> H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl sind, oder R<sup>7</sup>N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino oder N-Acylamino oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino), (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl ist,

R<sup>8</sup> ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, substituiertes



46

oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Alkyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl, ist,

R<sup>7</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, OH, NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup>, worin R<sup>x</sup> und R<sup>y</sup> H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl sind, oder R<sup>7</sup>N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino, N-Acylamino oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino), (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl ist,

10 R<sup>6''</sup> Halogen wie F, Cl, Br oder J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltiger Rest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, substituiertes oder unsubstituiertes Alkoxycarbonyl, substituiertes oder unsubstituiertes Dialkylamino-Carbonyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mono- oder dialkylamino, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-N-acylamino oder N-Acylamino, ist,

20 R<sup>7''</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br, J, OH, NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup>, worin R<sup>x</sup> und R<sup>y</sup> H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl sind, oder R<sup>7''</sup> ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkoxy ist,

M<sup>+</sup> ein quartäres Phosphoniumion oder ein tertiäres Sulfoniumion ist,

25 X substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mercapto-alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Mono- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Dialkylamino ist,

30 Y substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder

erfindungsgemäßen Formulierungen gleichermaßen als flüssige Formulierung (z. B. EC-Formulierung) oder als feste Formulierung (z. B. WP- oder WG-Formulierung) herstellen.

#### Beispiele

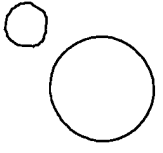
#### Formulierungsbeispiele

Die in Tabelle I genannten Formulierungen werden erhalten, indem man das Lösungsmittel Dowanol PM bei Raumtemperatur vorlegt und nacheinander unter mechanischem Rühren die Sulfonylharnstoffkomponente sowie die angegebenen Hilfsstoffe zumischt.

Die Beispiele aus Tabelle I zeigen, daß sich unter Verwendung von speziellen Sulfonylharnstoffsalzen im Gegensatz zu den entsprechenden neutralen Sulfonylharnstoffen oder deren Metallsalzen, stabile EC-Formulierungen mit einer wirtschaftlich attraktiven Beladung an Wirkstoff(en) herstellen lassen.

Tabelle I

	Formulierung 1	Formulierung 2	Formulierung 3	Formulierung 4	Formulierung 5	Formulierung 6	Formulierung 7
Jodosulfuron*	10,0%	-	-	-	-	-	-
Verb. 4.2	-	11,4%	-	-	-	-	-
Foramsulfuron**	-	-	5,0%	-	-	-	-
Verb. 3.6	-	-	-	6,2%	6,2%	-	-
Neutralverbindung zu Verb. 4.14	-	-	-	-	-	5,0%	-
Verb. 4.14	-	-	-	-	-	-	5,9%
1-Methoxy-2-propanol (Dowanol PM)	80,0%	78,6%	85,0%	83,8%	83,8%	85,0%	84,1%
Genapol X-060	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%	-	10,0%	10,0%
Methylether	-	-	-	-	10,0%	-	-
Rapsdimethylester	-	-	-	-	10,0%	-	-
(Edenor MESU)	-	-	-	-	-	-	-
Gesamt	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
	kein EC	EC	kein EC	EC	EC	kein EC	EC
Neutralverbindung zu Verb. 4.2,							
Neutralverbindung zu Verb. 3.6,							



37

Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die Wirkstoffe und Formulierungen auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Formulierungen in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutzpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Formulierungen und Verbindungen als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen



38

- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
  - transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z. B. EP-A-0242236, EP-A-242246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659) resistent sind,
  - transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit *Bacillus thuringiensis*-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259),
  - transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).
- 15 Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z. B. Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning*, A Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).
- 20 Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptern oder Linker angesetzt werden.
- 25 Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines
- 30

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>e</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
23	H	Me	I	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	N
24	H	Me	I	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	N
25	Me	Me	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
26	Me	Me	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
27	Me	Me	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
28	Me	Me	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
29	H	Me	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
30	H	Me	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
31	H	Me	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
32	H	Me	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
33	H	Me	F	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
34	H	Me	F	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
35	H	Me	F	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
36	H	Me	F	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
37	H	Me	Cl	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
38	H	Me	Cl	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
39	H	Me	Cl	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
40	H	Me	Cl	Ph <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N

Verbindungen der nachfolgenden Formel (E) sind in Tabelle 5 aufgeführt:

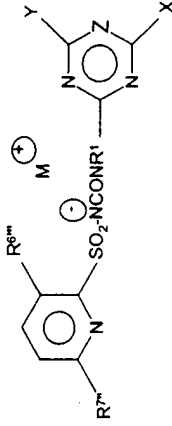
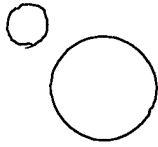


Tabelle 5 (E)

5

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>e</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
1	H	Me	Cl	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
2	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
3	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
4	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
5	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
6	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
7	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
8	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
9	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
10	H	NEtCOCH <sub>3</sub>	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
11	H	NEtCOCH <sub>3</sub>	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
12	H	NEtCOCH <sub>3</sub>	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
13	H	NEtCOCH <sub>3</sub>	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
14	H	NEtCHO	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH



29

Gemäß den vorstehend genannten Herstellungsverfahren lassen sich z.B. die in  
denachfolgenden Tabellen genannten Verbindungen herstellen.

Verbindungen der nachfolgenden Formel (A) sind in Tabelle 1 aufgeführt:

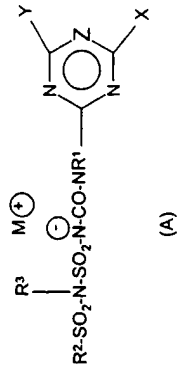
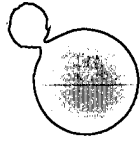
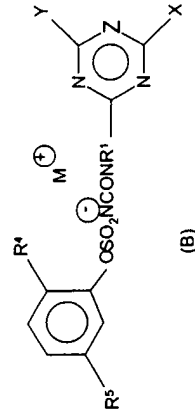


Tabelle 1

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
1	H	Me	Me	S <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
2	H	Me	Me	S <sup>⊕</sup> Ph <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
3	H	Me	Me	P <sup>⊕</sup> Ph <sub>4</sub>	OMe	OMe	CH
4	H	Me	Me	PPh <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Ph	OMe	OMe	CH
5	H	Me	Me	PPh <sub>3</sub> Me	OMe	OMe	CH

Verbindungen der nachfolgenden Formel (B) sind in Tabelle 2 aufgeführt:



30

Tabelle 2

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
1	H	OEI	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
2	H	OEI	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
3	H	OEI	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
4	H	OEI	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH

5 Verbindungen der nachfolgenden Formel (C) sind in Tabelle 3 aufgeführt:

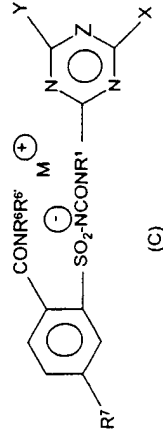
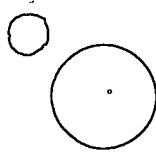


Tabelle 3

Bsp.	R <sup>1</sup>	NR <sup>6</sup> R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
1	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
2	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
3	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
4	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
5	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
6	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH

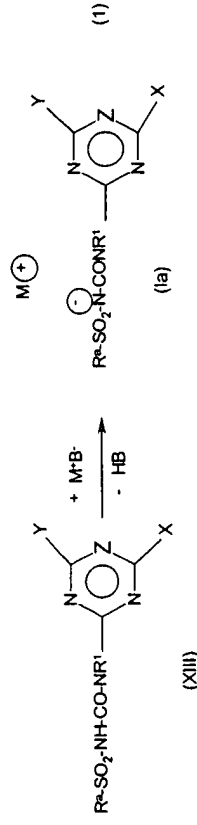
10



25

mindestens eine OH-Gruppe tragen, z.B. Alkoholate, die alkoxyliert z.B.

ethoxyliert oder propoxyliert sein können, wie  $C_8H_{17}(OCH_2CH_2)O^-$ , und  $M^+$  ein Phosphonium- oder Sulfoniumion ist.



Hierzu wird der Sulfonylethylharnstoff z.B. der Formel (XIII) in einem inerten

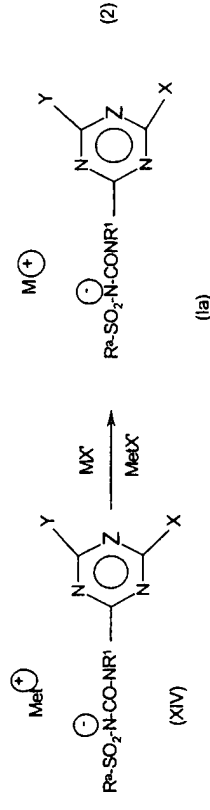
Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst oder suspendiert und mit einem Äquivalent an  $M^+B^-$  bei Temperaturen zwischen  $-20^\circ C$  und  $100^\circ C$ , vorzugsweise zwischen  $-10^\circ C$  und  $50^\circ C$  umgesetzt.

2) Umsalzung von Metallsalzen von Sulfonylethylharnstoffen z.B. der Formel (XIV),

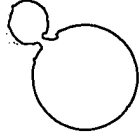
worin  $Met^+$  ein Metallkation, bevorzugt ein Alkalimetallion wie  $Na^+$  oder  $K^+$  ist, mit geeigneten Reagentien der Formel  $M^+X^-$  (Gl. 2), wobei  $M^+$  ein

Phosphonium- oder Sulfoniumion ist und  $X^-$  ein Anion, beispielsweise ein Halogenanion wie  $F^-$ ,  $Cl^-$  oder  $Br^-$  bedeutet oder ein Phosphat-,

Sulfat- oder Carboxylatanion sein kann, wobei diese Definition anorganische sowie organische Salze einschließt, wie sie z.B. in der Tensidchemie gebräuchlich sind (z.B. organische Phosphatanionen, Phosphonatanionen, Sulfatanionen, Sulfonatanionen, Carboxylate).



0



26

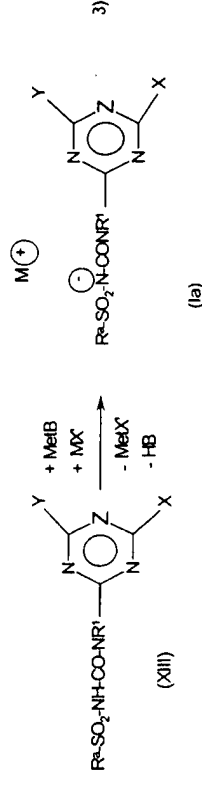
Hierzu werden die literaturbekannten bzw. auf literaturbekannte Weise dargestellten Metallsalz, z.B. Alkalisalze (z.B.  $Met^+ = Na^+$ ,  $K^+$ ) der entsprechenden Sulfonylethylharnstoffe in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst und mit einem Äquivalent des Reagens  $M^+X^-$  umgesetzt. Nach beendeter Reaktion kann durch Filtration das als Nebenprodukt anfallende Salz, z.B. Alkalisalz (wie  $NaCl$ ) abgetrennt werden.

5

3) In-situ Deprotonierung und Umsalzung (Gl. 3), ausgehend von neutralen Sulfonylethylharnstoffen z.B. der Formel (XIII) mit geeigneten Reagentien a) der Formel  $M^+X^-$ , wobei  $M^+$  ein Phosphonium- oder Sulfoniumion ist und  $X^-$  ein Anion, beispielsweise ein Halogenanion wie  $F^-$ ,  $Cl^-$  oder  $Br^-$  bedeutet oder ein Phosphat-, Sulfat- oder Carboxylatanion sein kann wobei diese Definition anorganische sowie organische Salze einschließt, wie sie z.B. in der Tensidchemie gebräuchlich sind (z.B. organische Phosphatanionen, Phosphonatanionen, Sulfatanionen, Sulfonatanionen, Carboxylate) und b) der Formel  $MetB$ , worin  $Met$  ein Metallkation, insbesondere ein Alkalimetallkation wie  $Na^+$  oder  $K^+$  ist und  $B$  eine geeignete Base z.B., ein Hydroxy- oder Alkoxyanion wie Methoxy, Ethoxy,  $^i$ Propoxy,  $^i$ Butoxy oder  $^n$ Butoxy ist.

10

15

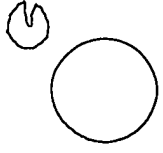


20

Hierzu wird der Sulfonylethylharnstoff in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst und mit je einem Äquivalent der Reagentien  $M^+X^-$  und  $MetB$  umgesetzt. Nach beendeter Reaktion kann durch Filtration das als Nebenprodukt anfallende Metallsalz, insbesondere Alkalisalz (z.B.  $NaCl$ ) abgetrennt werden.

25

4) Umsetzung eines Sulfonamidsalzes z.B. der Formel XV mit einem Isocyanat z.B. der Formel XVI (Gl. 4).



Staubförmige Formulierungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die erfindungsgemäßen EC-Formulierungen sind dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Sulfonharnstoffsalzen im allgemeinen 0,1-70 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-70 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,1-50 Gew.-% beträgt. Daneben können weitere Agrochemikalien aus dem Bereich Pflanzenschutz – z.B. Herbizide, Fungizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren, Safener oder Dünger – zwischen 0 bis 70 Gew.-% enthalten sein. Es können auch zwischen 1 und 40 Gew.-%, vorzugsweise 2-40% eines Tensid-Systems enthalten sein. Das Tensid-System kann sich z. B. aus

- a) einem oder mehreren nicht-ionischen Tensiden,
  - b) einem oder mehreren betainischen Tensiden,
  - c) einem oder mehreren anionischen Tensiden,
  - d) einem oder mehreren kationischen Tensiden,
- oder

- e) einem Gemisch aus den unter a)-d) genannten Tensiden zusammensetzen.

In den EC-Formulierungen kann zwischen 0 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 95 Gew.-% eines Lösungsmittelsystems enthalten sein. Geeignete

Lösungsmittel sind beispielsweise

- a) ein unpolares Solvens, z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe wie Solvesso®,

Ester von langkettigen gesättigten oder ungesättigten (Fett-)Säuren und/oder

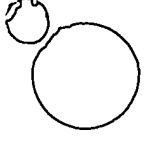
Alkoholen wie z.B. Rapsölmethylester, oder ein Gemisch aus unpolaren

Solventien

- b) ein polares protisches oder aprotisches Solvens wie z.B. Gamma-Butyrolacton, Propylencarbonat, Propionitril oder Methanol, Ethanol, oder auch Mischungen daraus

oder

- c) Mischungen aus den oben unter a) und b) genannten Lösemittelsystemen.



Daneben können die erfindungsgemäßen EC-Formulierungen optional 3-90 Gew.-% eines Netzmittels, das bioaktivierende Eigenschaften haben kann, oder auch eine Mischung aus verschiedenen Netzmitteln, die bioaktivierende Eigenschaften haben können, enthalten.

5

Optional können weitere stabilisierende Verbindungen, z.B. ph-Wert stabilisierende Reagentien (z.B. PH 5-9), Substanzen mit entschäumenden Eigenschaften, Säurefänger, Wasserfänger oder Kristallisationsinhibitoren enthalten sein.

10

Eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Formulierungen kennzeichnet sich dadurch, daß es sich um eine Dispersion handelt, wobei die flüssige, homogene Phase wie voranstehend beschrieben aufgebaut ist und in die eine oder mehrere unlösliche Verbindungen dispergiert sind. Bei den unlöslichen Stoffen kann es sich um Agrochemikalien, z.B. Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener oder Dünger handeln, oder auch um Formulierungshilfsstoffe, wie z.B. Tenside, die sich in der organischen Phase nicht lösen, wie z.B. Netzer IS (Fa. Clariant).

15

Die erfindungsgemäßen EC-Formulierungen sind bevorzugt dadurch

20

gekennzeichnet, daß der Anteil an dem Sulfonharnstoffsalz, insbesondere der Formel (Ia) oder dem Gemisch aus Sulfonharnstoffsalzen im allgemeinen 0,1

70,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 – 50,0 Gew.-% beträgt. Als geeignete Solventien

eignen sich polare Solventien wie z.B. gamma-Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril;

ihr Anteil beträgt 5,0 – 95,0 Gew.%. Um eine stabile Emulsion nach Zugabe in

Wasser zu erhalten, sollte das fertige EC-Produkt einen Gewichtsanteil von 2,0 –

40,0 Gew.-% eines Gemisches aus einem anionischen und einem nicht-ionischen

Surfactants oder eines Gemisches aus kationischen und nicht-ionischen Surfactants

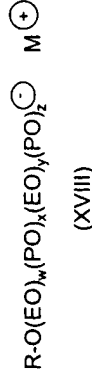
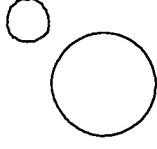
enthalten. Daneben können optional weitere Bestandteile zu den EC-Formulierungen

zugemischt werden: Durch Zugabe eines hydrophoben Solvens im Bereich von 1,0 –

90,0 Gew.-% kann die Emulsionsbildung im wäßrigen Spritzmischungen vorteilhaft

beeinflusst werden. Als Lösungsmittelkomponenten eignet sich z.B. Rapsöl-

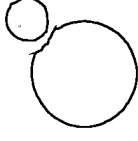
30



Die Hilfsstoffe der Formel (XVIII) können als Reinsubstanz oder in Form eines festen oder flüssigen Gemisches eingesetzt werden. In der Formel (XVIII) können die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander einen ganzzahligen Wert von 0 bis 50 annehmen. Bei dem Rest R handelt es sich um einen  $C_6$ - $C_{40}$ -Alkyl-Rest. Dieser kann gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein. Bei  $M^*$  handelt es sich um ein Ammoniumion oder um ein Metallkation wie z.B. ein Alkalimetallion wie Natrium- oder Kaliumion.

EO bedeutet Ethoxyeinheit, PO bedeutet Propoxyeinheit bei R', R'', R''' handelt es sich um substituierte oder unsubstituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)-Alkylreste, wobei die Alkylreste gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein können. Als Substituenten kommen beispielsweise F, Cl, Br oder I oder eine Hydroxy- oder Aminofunktion in Frage. In dieser Definition ist auch die Substitution eines Kohlenstoffatoms der Alkylkette durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Stickstoffatome umfasst.

Als Kombinationspartner für die Sulfonharnstoffsalze in den erfindungsgemäßen Formulierungen sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie z.B. aus Weed Research 26, 441-445 (1986) oder "The Pesticide Manual", 11th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als bekannte Herbizide, die mit den Sulfonharnstoffsalzen kombiniert werden können, sind z.B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet): acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d.h. III[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxyl]-essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxydim; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, d.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azafenidin; azimsulfuron (DPX-A8947); aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-



18

on; BAS 620 H; BAS 65400H; BAY FOE 5043; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone; benzofenap; benzofluor;

benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bispybac-Na; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone;

5 butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butroxydim; butylate;  
cafenstrole (CH-900); caloxydim; carbetamide; carfentrazone-ethyl; CDAA, d. h.  
2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d. h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-  
chlorallylester; chlormethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl, chlorbromuron,  
chlorbufam; chlorfenac; chlorfluorecol-methyl; chloridazon; chlorimuron ethyl;  
10 chlornitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham; chlorsulfuron;

10 chlornitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham; chlorsulfuron;  
chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinnethylin; cinosulfuron; clethodim; clodinafop und  
dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone; clomeprop;

cloproxydim; clopyralid; cloransulam-methyl; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate; cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron; 2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlorprop; diclofop und dessen Ester wie diclofop-methyl; diclosulam, d.h. N-(2,6-Dichlorphenyl)-5-ethoxy-7-fluor-[1,2,4]triazolol[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid; diethylal; difenoxuron; difenzoquat; diflufenican; diffufenzopyr (BAS 654 00H); dimefuron;

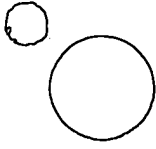
20 dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid (SAN-582H); dimethazone, clomazone;  
dimethipin; dimetrasulfuron, dinitramine; dinoseb, dinoterb, diphenamid; dipropyl;  
diquat; diithiopyr; diuron; DNOC; eglinafine-ethyl; EL 77, d.h.

5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfuralin; ethametsulfuron-methyl; ethidimuron; ethiozin;

25 ethofumesate; F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen und dessen Ester (z.B. Ethylester, HN-252); etobenzanid (HW 52); fenoprop; fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl;

30 fenoxymidim; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; fluazifop und fluazifop-P und deren Ester, z.B. fluazifop-butyl und fluazifop-P-butyl; fluchloralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac und dessen Ester (z.B. Pentylester, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyn; flupoxam (KNW-739); fluorodifen; fluoroglycofen-ethyl; flupropropil





13

$(C_3-C_{22})$ -Alkenyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe  $(C_1-C_3)$ -Alkyl,  $(C_1-C_3)$ -Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(C_1-C_3)$ -Alkyl,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)$ -alkyl oder  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)$ -alkoxy, und wobei der Alkenyl-Rest einfach oder mehrfach ungesättigt, ist bevorzugt jedoch zwischen einer und drei Doppelbindungen trägt,

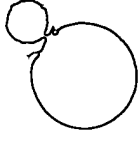
$(C_3-C_{22})$ -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe  $(C_1-C_3)$ -Alkyl,  $(C_1-C_3)$ -Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(C_1-C_3)$ -Alkyl,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)$ -alkyl oder  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)$ -alkoxy, und wobei der Alkyl-Rest einfach oder mehrfach ungesättigt ist, bevorzugt jedoch zwischen einer und drei Dreifachbindungen trägt,

wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 40 ist,

Die oben genannten Sulfonylharnstoffsalze, vorzugsweise der Formel (Ia), in Kombination mit Hilfsstoffen und Zusatzstoffen, eignen sich für die Herstellung von Formulierungen insbesondere für die Herstellung von EC-Formulierungen.

Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, dimischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide



14

Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp.,

10 Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

15

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, sowie mit Safenem wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (Mefenpyr) oder 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

20

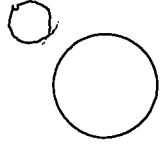
Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fettsäuren, polyoxyethylierte Fettamine,

25

Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutynaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylethylthiurinsäures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe

30

beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und



9

R<sup>7</sup> H, Me, Et, CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, J, N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>8</sup>, NH-R<sup>8</sup>, CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>10</sup>, CH<sub>2</sub>NH-R<sup>11</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>12</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-R<sup>13</sup>, wobei die von Wasserstoff verschiedenen Reste R<sup>7</sup> in Formel (IVa) bevorzugt in der 5-Position am Phenylring stehen, und die Reste R<sup>8</sup> bis R<sup>13</sup> H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, CHO, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl bedeuten,

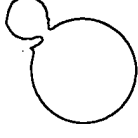
R<sup>8</sup> Me, Et, nPr, iPr, cPr, nBu, sBu, tBu, cBu, insbesondere Me oder Et

R<sup>7</sup> H, Me, Et, CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I, N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>8</sup>, NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>10</sup>, CH<sub>2</sub>NH-R<sup>11</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>12</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-R<sup>13</sup>, wobei die von Wasserstoff verschiedenen Reste R<sup>7</sup> in Formel (IVb) bevorzugt in der 5-Position am Phenylring stehen, und die Reste R<sup>8</sup> und R<sup>10</sup> bis R<sup>13</sup> H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, CHO, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl bedeuten,

R<sup>8</sup> Me, Et, Pr, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OMe, OEt, OPr, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, F, Cl, COOMe, COOEt, COOPr, COOPr, CONMe<sub>2</sub>, CONEt<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Me, SO<sub>2</sub>Et, SO<sub>2</sub>iPr, unsubstituiertes oder substituiertes NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-Acyl, unsubstituiertes oder substituiertes NH-(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes N-(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl-Acyl, vorzugsweise unsubstituiertes oder substituiertes N-(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkylalkyl-Acyl, vorzugsweise N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-CHO, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-CO-R, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-SO<sub>2</sub>R, NH-CHO, NH-CO-R, NH-SO<sub>2</sub>R, wobei die Reste R (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-(Halo)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-(Halo)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy oder Mono- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylamino,

R<sup>7</sup> H, F, Cl, Me, Et, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OEt, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, vorzugsweise H ist,

M\* [SR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>] oder [PR<sup>21</sup>R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>R<sup>24</sup>] ist, wobei und R<sup>18</sup> bis R<sup>25</sup> gleich oder voneinander verschieden substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl-



10

(Hetero)-aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (Hetero)-Aryl sind, und wobei zwei Reste R<sup>18</sup>/R<sup>19</sup>, R<sup>21</sup>/R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup>/R<sup>24</sup> zusammen einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können,

5

X Me, Et, Pr, iPr, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, OMe, OEt, OPr, OCHCl<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>Cl, Cl, Br, SMe, SEt, NHMe, NMe<sub>2</sub>, NHET, vorzugsweise OMe, OEt, Me, Cl

10

Y Me, Et, Pr, iPr, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, OMe, OEt, OPr, OCHCl<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, SMe, SEt, NHMe, NMe<sub>2</sub>, NHET, vorzugsweise OMe, OEt, Me, Cl

und

15

Z CH und N

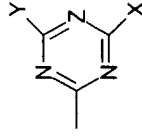
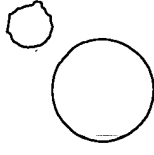
bedeuten.

20 Geeignete Kationen M<sup>+</sup> sind auch cyclische Kationen der Formel

[SR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>] oder [PR<sup>21</sup>R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>R<sup>24</sup>]<sup>+</sup>,

25 worin zwei Reste R<sup>18</sup>/R<sup>19</sup>, R<sup>21</sup>/R<sup>22</sup> oder R<sup>23</sup>/R<sup>24</sup> zusammen einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden.

Beispielsweise können R<sup>18</sup>/R<sup>19</sup> zusammen mit dem ladungstragenden Schwefelatom einen heterozyklischen Ring bilden, wie z.B. in den Formeln X-XII dargestellt,



**worin**

R<sup>1</sup> H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl ist,

R<sup>2</sup> ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkynyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>)-Cydoalkyl ist,

R<sup>3</sup> ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkynyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

R<sup>4</sup> Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkynyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyloxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkinyloxy, wobei die letztgenannten 6 Reste durch einen oder mehrere Reste bevorzugt aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein können, ist.

**R<sup>5</sup>** H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, ist



4

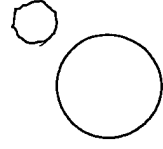
R<sup>6</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden H oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl (z.B. Me, Et, nPr, iPr, oPr) sind, wobei R<sup>6</sup> und R<sup>6</sup> einen Ring bilden können, der unsubstituiert oder substituiert ist,

5 R<sup>7</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, OH, NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup>, worin R<sup>x</sup> und R<sup>y</sup> H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl sind, oder R<sup>7</sup>N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino oder N-Acylamino oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, Halogen-, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino), (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-10 ist,

**R<sup>6</sup>** ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkylalkyl, ist.

R<sup>7</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, OH, NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup>, worin R<sup>x</sup> und R<sup>y</sup> H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl sind, oder R<sup>7</sup> N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino, N-Acylamino oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino), (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl ist,

$R^{6''}$  Halogen wie F, Cl, Br oder J oder ein substituierter oder unsubstituierter  $C_1$   
 $C_{20}$ -kohlenstoffhaltiger Rest wie  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus  
der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy substituiert sein kann,  $(C_1-C_6)$ -  
Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J)  
oder  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy substituiert sein kann, substituiertes oder unsubstituiertes  
Alkoxycarbonyl, substituiertes oder unsubstituiertes Dialkylamino-Carbonyl,  
substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_6)$ -Mono- oder  
dialkylamino, N- $(C_1-C_6)$ -Alkyl-N-acylamino oder N-Acylamino, ist,



## Beschreibung

### Formulierung von Herbiziden und Pflanzenwachstumsregulatoren

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Formulierung von Herbiziden und Pflanzenwachstumsregulatoren, insbesondere von Herbiziden zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, z.B. von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

Es ist bekannt, daß Sulfonylharnstoffe herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften besitzen. Für den Einsatz im agrochemischen Bereich werden die Sulfonylharnstoffe üblicherweise formuliert. Dabei ist die chemische Stabilität und die Wirkstoffkonzentration in der Formulierung von Bedeutung für deren Wirksamkeit.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Formulierungen auf Basis von bestimmten Sulfonylharnstoffsalzen ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Formulierungen, insbesondere agrochemische, z.B. herbizide Formulierungen enthaltend

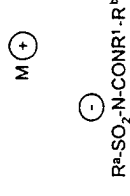
- mindestens ein Phosphonium- oder Sulfoniumsalz eines Sulfonylharnstoffs, wobei das Phosphonium- und Sulfoniumkation des Salzes mindestens einen Substituenten aufweist, der von Wasserstoff verschieden ist, und
- übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante betrifft die vorliegende Erfindung Formulierungen, insbesondere emulgierbare Konzentrate (EC), enthaltend mindestens ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres, vorzugsweise ein quartäres Phosphoniumsalz oder mindestens ein primäres, sekundäres oder tertiäres, vorzugsweise ein tertiäres Sulfoniumsalz eines Sulfonylharnstoffs.



2

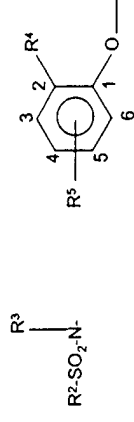
Bevorzugt sind Formulierungen, enthaltend ein Sulfonylharnstoffsalz der Formel (Ia),



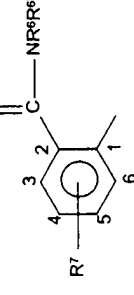
(Ia)

- worin  $\text{R}^a$  ein substituierter aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest oder eine elektronenziehende Gruppe wie ein substituierter Sulfonylamidrest ist, vorzugsweise ist

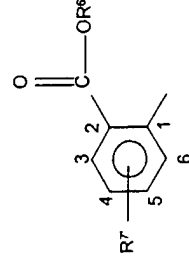
$\text{R}^a$  ein Rest der Formel II-IVc,



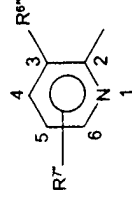
(II)



(IVa)



(IVb)



(IVc)

- $\text{R}^b$  ein Heterocyclrest ist, vorzugsweise ein stickstoffhaltiger Heterocyclrest, besonders bevorzugt ein Heterocyclrest mit 2 oder 3 Stickstoffatomen im Ring, ganz besonders bevorzugt ein Rest

15

10